

第一原理計算によるペロブスカイト型 LaScO_3 の相安定性と相転移機構

Phase Stability and Transition Mechanisms in Perovskite-Structured LaScO_3 from First-Principles Calculations

クレイグ・A・J・フィッシャー、田口 綾子、小川 貴史、桑原 彰秀

Craig A. J. Fisher, Ayako Taguchi, Takafumi Ogawa, Akihito Kuwabara

(一財)ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所

Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center

概要：プロトン伝導性セラミック燃料電池を実用化するためには、幅広い酸化還元雰囲気条件で高プロトン輸率を有する電解質が必要である。電解質の候補材料として、アクセプタを添加した LaScO_3 系ペロブスカイトの研究がなされているが、母相 LaScO_3 の室温構造である立方晶系 $Pnma$ 構造以外の結晶相の熱安定性や相転移の有無等については不明な点が多い。本研究では、 LaScO_3 が取り得る候補構造の安定構造やフォノン分散、バンド構造等を第一原理計算に基づいて計算し、高温相の熱安定性と相転移機構についての検討を行った。その結果、 LaScO_3 は 1950°C 以上の高温条件下で観測されている立方晶系 $Pm\bar{3}m$ から温度の低下とともに、正方晶系 $I4/mcm$ 、直方晶系 $Imma$ 、直方晶系 $Pnma$ に相転移することが示唆された。また、立方晶相と直方晶相の格子エネルギー差が大きいため、高いプロトン伝導性を期待されている立方晶相を低温で安定化させることは困難であることが示唆された。一方、組成や合成プロセスを制御することによって、立方晶系以外的高温相を室温で安定化する可能性はあることが確認された。

Abstract : Acceptor-doped LaScO_3 is a candidate solid electrolyte for use in protonic ceramic fuel cells, but little is known about its various polymorphs apart from transformations to tetragonal and cubic phases at high temperature. Using first-principles calculations, we compare the stabilities, phonon dispersion behavior and band structures of 11 candidate structures to probe the phase transformation sequence. The cubic $Pm\bar{3}m$ structure is found to have the highest lattice energy, transforming to a tetragonal $I4/mcm$ structure followed by orthorhombic $Imma$ and then the ground-state $Pnma$ structure with decreasing temperature. The large energy difference between the $Pnma$ and $Pm\bar{3}m$ phases suggests the latter is difficult to stabilize at room temperature, but it may be possible to stabilize other phases through judicious choice of composition and synthesis process.

Key Words : Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC), Lanthanum scandate, Phase transformation, First-principles calculations, Band structure

1. はじめに

プロトン伝導性セラミックスを固体電解質として用いた燃料電池 (protonic ceramic fuel cell ; PCFC) は、従来の燃料電池システム (固体高分子形燃料電池、polymer electrolyte fuel cell ; PEFC や固体酸化物形燃料電池、solid oxide fuel cell ; SOFC) よりも高いエネルギー変換効率を実現する可能性を有する発電デバイスである^{1), 2)}。PCFC は水素 (プロトン) をエネルギー変換のキャリアとし、燃料極側から電解質中を拡散してきたプロトンが空気極側において酸素と反応して水分子を生成する。そのため、SOFC とは異なり、燃料である水素分子 (H_2) と水分子

が燃料極で混在しない。また、中温域で動作する PCFC は、より高温域で使用する SOFC に比べ、材料内の界面における反応速度が小さくなるため、材料の劣化が抑えられる。一方、より低温域で利用される PEFC に比べ、プロトン伝導や触媒反応が高速で起こるため、高出力密度化が可能であると期待される³⁾。

ペロブスカイト型構造をもつ化合物は様々なイオンによって構成され得るため、固溶体も含めると膨大な数の化合物が報告されており、構成イオンの違いにより、電気伝導性、誘電性、磁性、光学特性など様々な機能をもつことから、「機能性のカメレオン」と呼ばれている⁴⁾。これらの多彩な機能性は、構成元素とともにその結晶構造によっ

でも大きく異なる。

1981年、アクセプタを添加したペロブスカイト型 SrCeO_3 が高いプロトン伝導性をもつということが、岩原らによって報告された⁵⁾。それ以来、様々なプロトン伝導性材料が燃料電池の電解質として研究されており^{1), 3)}、 BaCeO_3 や BaZrO_3 をベースとした材料系が近年特に注目されている⁶⁾。しかし、化学的安定性や電子またはホールのリーク電流に関する問題が解決されておらず、新規プロトン伝導性セラミックスの探索も並行して続けられている。本研究では、ペロブスカイト構造をもつプロトン伝導性材料である LaScO_3 ^{7)–12)} に注目した。 LaScO_3 は 20 mol % Sr 添加により、873 K で約 $6 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ のプロトン伝導率をもつと報告されている¹¹⁾。

LaScO_3 は、 SrCeO_3 や BaCeO_3 と同様に、室温では直方晶系 $Pnma$ 構造をとり、高温で立方晶に相転移することが報告されている^{13), 14)}。一方、 BaZrO_3 は理想的なペロブスカイト型構造である立方晶系 $Pm\bar{3}m$ 構造を持つ⁶⁾。立方晶系のペロブスカイト型酸化物は、等方的なイオン伝導性をもつため多結晶電解質として最適であると考えられる¹⁵⁾。 SrCeO_3 や BaCeO_3 に対して約 5 mol % 以上のアクセプタを添加すると、高温相である立方晶が室温でも安定化される。一方、 LaScO_3 の場合、A サイトへの Sr 添加によってプロトン伝導性が大きく向上することが実験により報告されているが^{10), 11), 16)}、20 mol % のアクセプタ添加でも直方晶系の構造を保っている⁸⁾。アクセプタ濃度のさらなる増加によって、水和されたプロトンがアクセプタ近傍にトラップされる確率が増え、プロトン伝導率が低下する可能性がある。そのため、アクセプタ濃度と LaScO_3 結晶構造の関係性を明らかにする必要がある。しかし、 LaScO_3 の相転移に関する研究は 1970 年に出版された Badie の論文¹⁷⁾ のみであり、添加元素が置換されていないの純粋な LaScO_3 においても、結晶構造の温度変化や相転移機構に関する情報が不足している。

計算機性能が継続的に向上し続けていることもあり、近年では電子状態計算に基づく第一原理計算は、結晶構造の相安定性、電気的特性、イオン拡散性などの物性を検証・予測するツールとして有効性を高めている¹⁸⁾。本研究では、密度汎関数理論 (DFT) を用いて、 LaScO_3 の様々なペロブスカイト型候補構造の相安定性に加え、相転移機構を系統的に検討した。実際の応用では、電解質の電気化学的安定性および輸率等の電子状態が関わる特性も重要であるため、結晶構造と電子状態 (特にバンドギャップ) の関係性に関する検討も行った。

2. 計算方法

2.1 ペロブスカイト構造モデルの作成

理想的な立方晶ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 (LaScO_3 の場合 $A = \text{La}$, $B = \text{Sc}$) は、金属原子 A が単位セルの各頂点を、金属原子 B が中心位置を、酸素原子が立方晶の各面心を占有している (図 1)。A 原子や B 原子の組み合わせによって原子間の結合状態が異なるため、ペロブスカイト型構造は理想的な立方晶構造から歪んでいる場合も多く存在する。また、温度や圧力などの外的条件によっても、B 原子と酸素原子から成る BO_6 八面体の傾きや歪みが変わり、対称性の異なる結晶構造に相転移する。

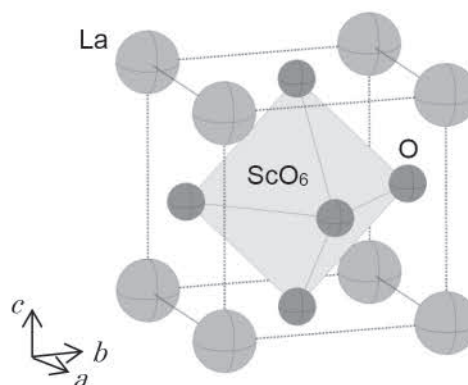


図 1 立方晶系ペロブスカイト型 LaScO_3 の単位セル (空間群 $Pm\bar{3}m$) : 灰色球 = La、黒球 = O、八面体 = ScO_6

Fig. 1 Unit cell of cubic perovskite LaScO_3 (space group $Pm\bar{3}m$). Light gray balls = La, dark gray balls = O, and octahedron = ScO_6 .

基底状態での立方晶系ペロブスカイト構造の安定性を評価する簡便な方法として、Goldschmidt の許容因子 (tolerance factor) t が知られている。 t は各原子のイオン半径を用いて以下の式で表される。

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

ここで、 r_A , r_B , r_O はそれぞれ A、B、及び O イオンのイオン半径である。 t の値が 1 から離れるに従って、立方晶構造が徐々に不安定になるという傾向が経験的に知られている。 LaScO_3 、 SrCeO_3 、 BaCeO_3 及び BaZrO_3 の t は、それぞれ 0.91、0.88、0.94 及び 1.00 となる。 $t = 1.00$ である BaZrO_3 は立方晶系 $Pm\bar{3}m$ 構造となり、その他の化合物は対称性の低い直方晶系 $Pnma$ 構造となることが実験的に知られている。このように、Goldschmidt 許容因子は、室温の結晶対称性を記述するパラメータとして有効であるが、高温環境における結晶構造の予測には適用が困難である。

一般的に、構造相転移は秩序・無秩序型と変位型の 2 種

表1 ペロブスカイト型LaScO₃の候補結晶の格子定数(*a*, *b*, *c*, α or γ)と相対エネルギー(ΔE)
Table 1 Lattice constants and relative energies of candidate crystal structures for LaScO₃.

空間群	対称系	Glazer 表記	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	α or γ (°)	理論密度、 ρ (g.cm ⁻³)	ΔE (eV/f.u.)
$Pm\bar{3}m$	立方晶	$a^0a^0a^0$	4.051	-	-	90	5.791	0.000
$Im\bar{3}$	立方晶	$a^+a^+a^+$	8.107	-	-	90	5.781	-0.659
$R\bar{3}c$	菱面体晶	$a^-a^-a^-$	5.692	-	-	60.78	5.805	-0.903
$I4/mmm$	正方晶	$a^0b^+b^+$	8.112	-	8.071	90	5.800	-0.667
$P4/mbm$	正方晶	$a^0a^0c^+$	5.679	-	4.089	90	5.840	-0.629
$I4/mcm$	正方晶	$a^0a^0c^-$	5.690	-	8.137	90	5.845	-0.737
$P4_2/nmc$	正方晶	$a^+a^+c^-$	8.108	-	8.073	90	5.804	-0.845
$C2/c$	単斜晶	$a^+b^-b^-$	9.933	5.711	9.933	109.56	5.801	-0.926
$Cmcm$	直方晶	$a^0b^+c^-$	8.093	8.082	8.101	90	5.813	-0.835
$Imma$	直方晶	$a^0b^-b^-$	5.711	8.117	5.729	90	5.799	-0.927
$Pnma^*$	直方晶	$a^+b^-b^-$	5.786	8.096	5.671	90	5.797	-1.013

*Exp.: $a = 5.67942 \text{ \AA}$; $b = 5.78720 \text{ \AA}$; $c = 8.09438 \text{ \AA}$ [14]

類に分けられる。LaScO₃の場合、La³⁺とSc³⁺のイオン半径差が大きいため、LaイオンとScイオンの交換エネルギーが高く、秩序・無秩序型相転移は標準条件下では起こらないと考えられる。さらに、変位型相転移の場合、相転移点に近づくにつれて格子振動モードが不安定となるため、フォノン分散の解析を用いることで、相転移機構の解明ができる。以上の理由より、本研究ではLaScO₃における変位型相転移に焦点を当てた。ペロブスカイト型構造の変位型相転移では、立方晶ペロブスカイト構造からの対称性の低下は、Bイオンの八面体中心からの変位（変位型の強誘電性相転移）、BO₆八面体の回転、及びA-O、B-O結合の変化により生じる。実験的にLaScO₃が強誘電体特性を有することは報告されていないため、本研究ではLaScO₃の相転移は主にBO₆八面体の回転に起因するという前提で解析を進めた。

BO₆八面体の傾きを分類するための表記($a^{\#}b^{\#}c^{\#}$)が、Glazer¹⁹⁾によって提案され、Woodward²⁰⁾やHowardとStokes²¹⁾によって拡張・検証がなされた。Glazer表記 $a^{\#}b^{\#}c^{\#}$ の*a*, *b*, *c*により、ペロブスカイト構造の単位セルの[100], [010], [001]方向の軸長の関係性を表現し、上付き文字(#)は軸に沿った隣り合う八面体の傾斜状態を表現する。#は、0(ゼロ)、+(プラス)、-(マイナス)のいずれかの記号をとり、0は傾斜がないことを、+は軸に沿った隣り合う八面体が同方向に傾斜していること(同位相傾斜=in-phase tilt)を、-は軸に沿った隣り合う八面体が反対方向に傾斜していること(反位相傾斜=anti-phase tilt)を意味する。B-O結合距離を一定とした場合、異なる対称性の結晶構造は23種となることがGlazerにより報告されたが¹⁹⁾、その後、その内の8種は重複してい

ることがHowardとStokes²¹⁾の群論を用いた解析により明らかになった。(P4₂/nmcは、B-O結合距離が僅かな歪みがあることが知られているが、傾斜八面体系ペロブスカイトの候補構造として含まれている)。さらに、残った15種類の内の4種類は、傾斜方向が同じで、傾斜角度のみが異なる構造として他に含まれているため、改めて計算する必要はない。そのため、BO₆八面体の傾斜から成るペロブスカイト構造は11種に分類される(表1)。

本研究では、11種類の異なる八面体傾斜構造をもつ初期構造モデルを作成し、安定構造、バンド構造、フォノン分散等を第一原理計算により求めた。初期構造モデルの作成には、Structure Prediction Diagnostic Software (SPuDS)²²⁾を用いた。

2.2 第一原理計算

対称性に基づいて作成された11種類のペロブスカイト構造モデルを初期構造とし、構造緩和計算、フォノン計算を実施し、各結晶相の熱安定性や相転移機構の検討を行った。電子状態の計算手法としては、平面波基底展開(projector augmented wave; PAW)法を実装したDFT計算コードVASP²³⁾を用いた。平面波のカットオフエネルギーは650eVを用いた。電子交換相関汎関数として、meta-GGAの1つであるStrongly constrained and appropriately normed (SCAN)法²⁴⁾を用いた。それぞれの結晶のフォノン分散はParlinski-Li-Kawazoe法²⁵⁾に基づいたsupercell-finite-displacement法²⁶⁾でPhonopy²⁷⁾コードを用いて計算した。

相安定性を評価するため、第一原理計算によるそれぞれの結晶構造の(絶対零度での)格子エンタルピーを比較し

た。より定量的に安定性を比較するためには、それぞれの相の振動の自由エネルギー（振動エントロピー）を加える必要があるが、今回の物質では結合距離および原子配位数は大きく変化せず、振動の寄与は十分小さいと考えられるため、格子エンタルピーのみで相対的な構造安定性を比較した。

3. 結果と考察

3.1 相安定性

Badie は、高温 X 線回折実験を用いて LaScO_3 の温度上昇を伴う構造相転移を測定し、1950 °C 以上では立方晶構造、1720 ~ 1950 °C では正方晶構造、1720 °C 以下では直方晶構造となることを報告した¹⁷⁾。しかし、報告されている情報は格子定数のみであり、空間群と原子座標に関するデータは含まれておらず、安定構造の詳細は明確にはなっていない。

表 1 に、計算によって得られた 11 種類の候補結晶構造の格子定数、密度、及び立方晶構造を基準とした相対エネルギーを示す。実験値の報告がある $Pnma$ 相における格子定数は、計算値と実験値の差は 0.36 % 以下とよい一致

を示した。 $Pnma$ 相がエネルギー的に最も安定であり、基底状態となっている。一方で、立方晶構造は最もエネルギーが高く、最も不安定な構造であることが計算により

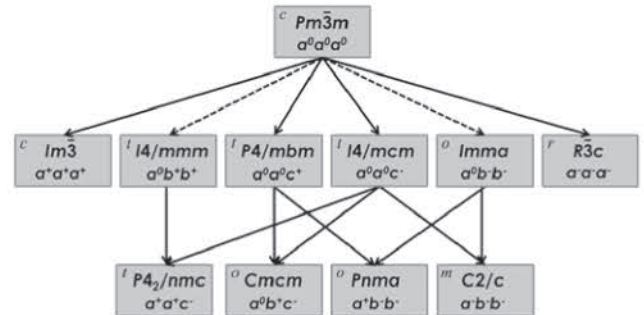


図2 11種類のペロブスカイト型構造対称性の群論による群と部分群の関係。実線は第二次相転移、点線は一次相転移の関係を示し、左上の文字はブラベ格子の種類を示す： c = 立方晶系； t = 正方晶系； o = 長方晶系； r = 斜方晶系； m = 単斜晶系。

Fig. 2 Group-subgroup relationships between the 11 perovskite structure types considered in this study. Full lines indicate a 2nd order transition, and dashed lines a 1st order transition. Letters in the upper left corners denote the Bravais lattice type : c = cubic ; t = tetragonal ; o = orthorhombic ; r = rhombohedral ; m = monoclinic.

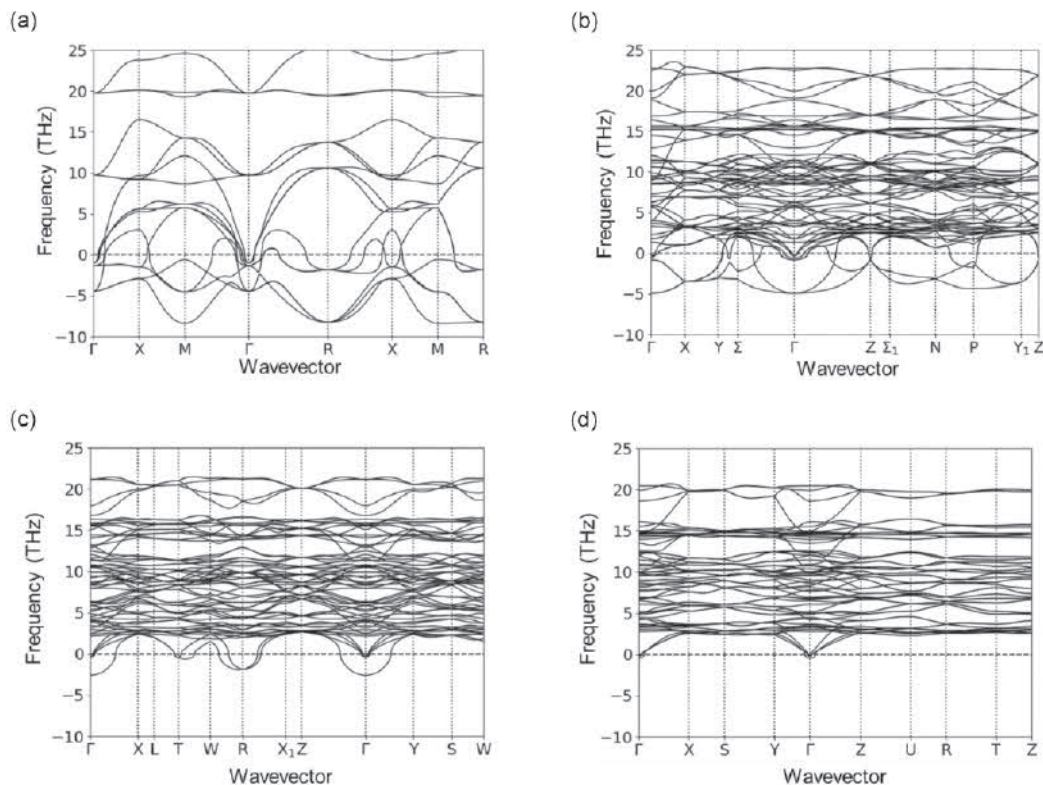


図3 各結晶構造の LaScO_3 ペロブスカイトのフォノン分散図：(a) 立方晶系 $Pm\bar{3}m$ 、(b) 正方晶系 $I4/mcm$ 、(c) 直方晶系 $Imma$ および(d) 直方晶系 $Pnma$ 。

Fig. 3 Phonon dispersion curves of (a) cubic $Pm\bar{3}m$, (b), tetragonal $I4/mcm$, (c) orthorhombic $Imma$, and (d) orthorhombic $Pnma$ LaScO_3 perovskite.

示された。他の構造のエネルギー的安定性は、これらの2つの間にあると考えられる。正方晶構造 ($I4/mmm$ 相、 $P4/mbm$ 相、 $I4/mcm$ 相および $P4_2/nmc$ 相) の中では、 $P4_2/nmc$ 相のエネルギーが最も低いが、 $P4_2/nmc$ 相の結晶をもつ ABO_3 ペロブスカイトの報告例は極めて少ない。また、 $I4/mcm$ 相の格子定数が Badie による実験値に最も近い。

Howard と Stokes²¹⁾ による 11 種の結晶対称性の群と部分群の関係を図 2 に示す。これによると、立方晶系 $Pm\bar{3}m$ 相から正方晶 $I4/mcm$ 相への二次相転移点をもつ可能性がある。また、正方晶系 $P4_2/nmc$ 相と立方晶系 $Pm\bar{3}m$ 相は直接的な部分群の関係にはないため、 $I4/mcm$ 相の方が中間相として存在する確率が高いと考えられる。 $P4_2/nmc$ 相だけではなく、菱面体晶系 $R\bar{3}c$ 相および単斜晶系 $C2/c$ 相のエネルギーも低いため、準安定相として存在する可能性がある。相安定性および相転移順序

を明らかにするためには、フォノン分散による転移機構を検討する必要がある。

3.2 相転移機構

立方晶系 $Pm\bar{3}m$ 相において計算したフォノン分散を図 3a に示す。この図より、立方晶系 $LaScO_3$ 構造は M 点と R 点で強いソフトモード (虚数振動数) を有することがわかる。M 点の振動モードは八面体の同位相傾斜、R 点は反位相傾斜に対応するため、それぞれの振動モードの凍結により、立方晶系 $Pm\bar{3}m$ 相 ($a^0a^0a^0$) が正方晶系 $P4/mbm$ 相 ($a^0a^0c^+$) または $I4/mcm$ 相 ($a^0a^0c^-$) に相転移する可能性がある。 $P4/mbm$ 相に比べて、 $I4/mcm$ 相の方のエネルギーが低いため、立方晶系 $Pm\bar{3}m$ から正方晶系 $I4/mcm$ への二次転移が起こると考えられる。二次相転移であるため、相転移温度付近でシャープな構造変化は観測されず、ある温度領域にわたって構造が変化すると考え

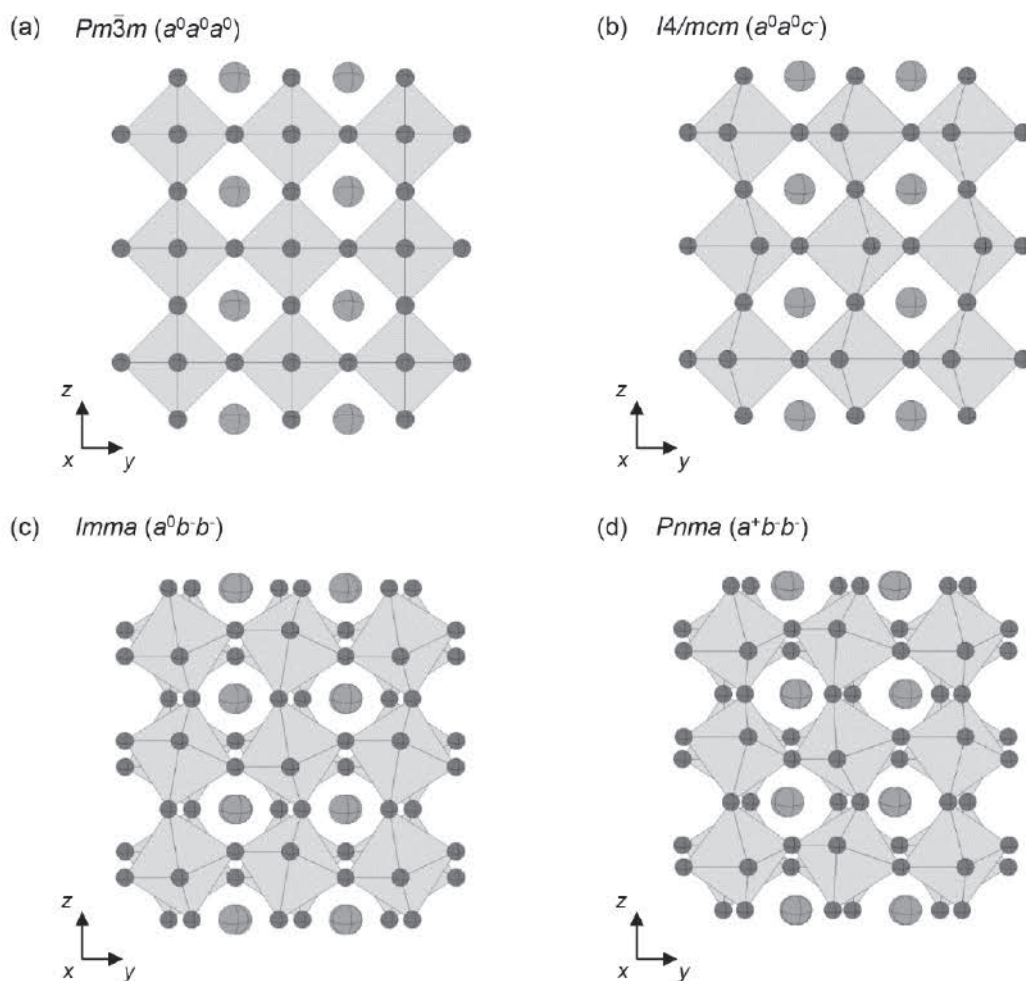


図4 立方晶系 $Pm\bar{3}m$ (a)、正方晶系 $I4/mcm$ (b)、直方晶系 $Imma$ (c) および直方晶系 $Pnma$ 系(d) ペロブスカイト型 $LaScO_3$ のGlazer表記と結晶構造。炭球=La、黒い球=O、八面体= ScO_6 。
Fig. 4 Crystal structures of (a) cubic $Pm\bar{3}m$, (b), tetragonal $I4/mcm$, (c) orthorhombic $Imma$, and (d) orthorhombic $Pnma$ $LaScO_3$ perovskite. Light gray balls = La, dark gray balls = O, and octahedra = ScO_6 .

られる。

図3 (b) に示すように、正方晶系 $I4/mcm$ 相のフォノン分散にもソフトモードが現れることがわかった。 $I4/mcm$ 相の体心正方格子の場合、第一ブリュアンゾーンの原点(Γ 点)が $Pm\bar{3}m$ 相の R 点と一致するため、安定構造になるためには、反位相傾斜が更に必要である。つまり、 $I4/mcm$ 相 $a^0a^0c^-$ 構造が $a^0b^-b^-$ 構造に変化することで、さらに安定な状態となる。 $a^0b^-b^-$ は直方晶系 $Imma$ 相と一致するため、 $I4/mcm \Rightarrow Imma$ の相転移が可能であると考えられる。 $Imma$ 相のフォノン分散図 (図3 (c)) に示しているように $Imma$ 相にもソフトモードが残っているが、 $Pm\bar{3}m$ 相や $I4/mcm$ 相より少なく、より低温で相転移する可能性を示唆している。 $Imma$ 相のソフトモードと一致する方向にもう一つの軸で八面体を回転させると $Pnma$ 相となり、この相は図3 (d) に示される通りソフトモードをもたない (Γ 点にわずかにみられるソフトモードは第一原理計算で評価した力の計算精度により生じたエラーと考えられる)。相対エネルギーとフォノン分散の結果から考察すると、Badie¹⁷⁾ により報告された標準圧力下における高温から室温までの相転移順序は $Pm\bar{3}m \Rightarrow I4/mcm \Rightarrow Pnma$ となると考えられる。また、Badie の実験で

は測定されていないが、 $I4/mcm$ 相と $Pnma$ 相の間に、 $Imma$ 相も存在する可能性があることが示唆された。同様の相転移順序は他の酸化物で報告されている。例えば、 $SrZrO_3$ が同様の相転移機構をとり、約 750 °C で $Pnma$ 相から $Imma$ 相に二次相転移し、約 840 °C で $Imma$ 相から $I4/mcm$ 相に一次相転移し、そして約 1070 °C で $I4/mcm$ 相から $Pm\bar{3}m$ 相に二次相転移することが報告されている²⁸⁾。

図4 は $Pm\bar{3}m$ 相、 $I4/mcm$ 相、 $Imma$ 相および $Pnma$ 相のペロブスカイト型 $LaScO_3$ の結晶構造を比較している。 $Pm\bar{3}m$ 相では ScO_6 八面体が傾斜しておらず、傾斜方向の数が増えれば増えるほど ($a^0a^0a^0 \Rightarrow a^0a^0c^- \Rightarrow a^0b^-b^- \Rightarrow a^+b^-b^-$)、構造がより安定になる。 $I4/mcm$ 相よりも低いエネルギーをもつ構造 ($R\bar{3}c$ 相、 $P4_2/nmc$ 相、 $C2/c$ 相、 $Cmcm$ 相) のフォノン分散にソフトモードが見られたが、 $R\bar{3}c$ 相の虚数振動数フォノンの強度は弱く、 Γ 点だけで起こるため、適切な合成条件を選択すれば、安定化できる可能性がある。例えば、菱面体晶構造に近い格子定数をもつ基板材料を用いて $LaScO_3$ 薄膜を合成すれば、基板からの拘束力を受けることで、菱面体晶系の $LaScO_3$ が得られる可能性がある。

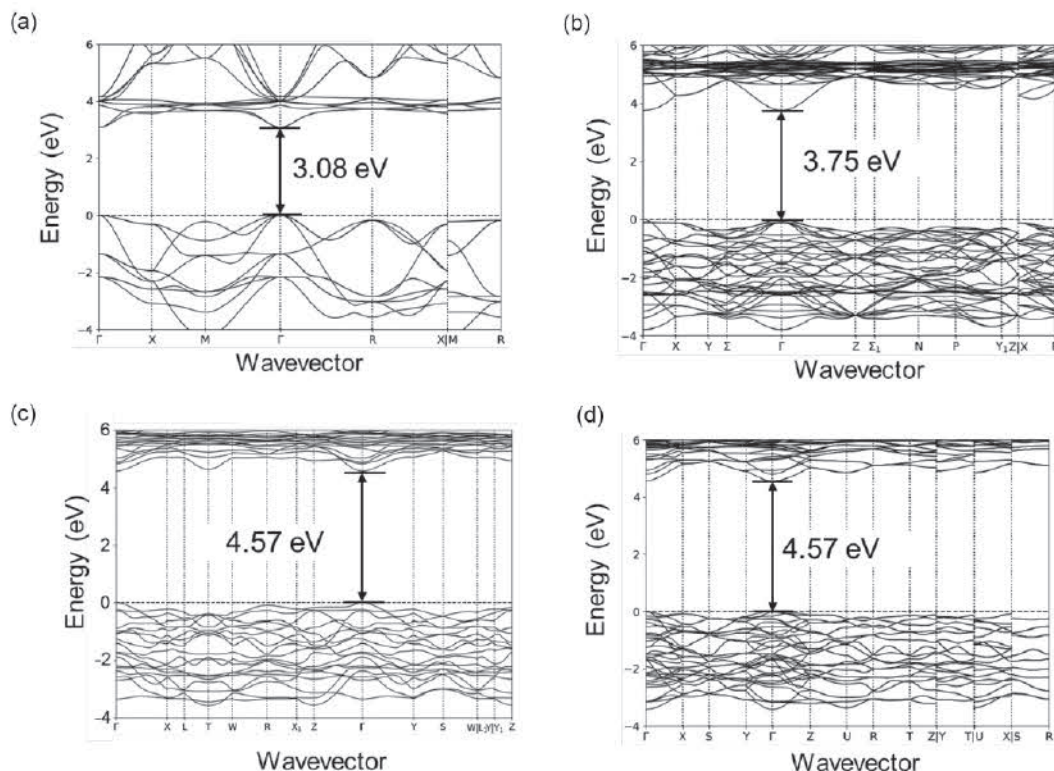


図5 立方晶系 $Pm\bar{3}m$ (a)、正方晶系 $I4/mcm$ (b)、直方晶系 $Imma$ (c) および直方晶系 $Pnma$ (d) 系ペロブスカイト型 $LaScO_3$ の電子バンド構造。

Fig. 5 Electronic band structures of (a) cubic $Pm\bar{3}m$, (b) tetragonal $I4/mcm$, (c) orthorhombic $Imma$, and (d) orthorhombic $Pnma$ $LaScO_3$ perovskite.

3.3 結晶構造とバンド構造の相関

電子構造は化合物の電気化学的な安定性および伝導性と電荷キャリアの種類に強い影響を与える。ここでは、第一原理計算で得られた各相のバンド構造を解析した結果を示す。図5には(a) $Pm\bar{3}m$ 相、(b) $I4/mcm$ 相、(c) $Imma$ 相と(d) $Pnma$ 相のバンド構造が示されている。いずれの結晶構造でもバンドギャップは直接遷移型であり、3 eV以上となるため、これらの結晶の絶縁性は高いと判断される。また、立方晶系構造($Pm\bar{3}m$ 相)が最も狭いバンドギャップをもち、直方晶系の $Imma$ 相と $Pnma$ 相が最も広いバンドギャップをもつことがわかった。この傾向は、低温相で最も安定な結晶構造に比べて、八面体の傾きやひずみが大きくなり、結果として電子軌道の混成が変化するためと考えられる。直方晶系 $LaScO_3$ のバンドギャップは、立方晶系と比較してかなり広く、電気化学的安定性については直方晶系の方が高くなる可能性が示唆された。

すべての結晶系は絶縁体であると判断されたが、実験値と比べてDFT法で得られるバンドギャップは通常過小評価されることが知られている。本計算でもSCAN汎関数のDFT計算による $Pnma$ 相のバンドギャップ値は5.8 eVの実験値²⁹⁾から約21%過小評価された(GGA交換相関汎関数の場合、バンドギャップは3.89 eVであり、33%過小評価される)。より正確なバンドギャップを得るためには、計算コストは高くなるが、DFT汎関数にハートリーフォック理論の交換相互作用を取り入れた混成汎関数法などを用いる必要がある。

4. まとめ

本研究では、第一原理計算を用いてペロブスカイト型 $LaScO_3$ の候補構造の相安定性およびフォノン分散を系統的に解析した。構造の安定性はプロトン伝導性とも関係するため、材料開発をする上で不可欠な情報である。立方晶系 $Pm\bar{3}m$ 相の $LaScO_3$ が最も高温の安定相として存在し、温度が低下するにつれて八面体 ScO_6 が傾斜し、正方晶系 $I4/mcm$ 相、次に直方晶系 $Imma$ 相、最後にエネルギー的に最も安定な直方晶系 $Pnma$ 相へ相転移するという相転移機構が得られた。また、直方晶系構造と立方晶系構造のエネルギー差が大きいことは、Aサイトドーピングによる室温での立方晶安定化がまだ報告されていない要因の一つであると考えられる。一方、 $LaScO_3$ の相安定性に関する実験結果はまだ報告例が少ないが、今後、詳細な実験的検証により確かめられるものと期待する。

謝辞

本研究はNEDOエネルギー・環境新技術先導プログラム「超高変換効率新規プロトン導電デバイスの開発」の支援を受けて行われた研究である。

参考文献

- 1) S. Hossain, A. M. Abdalla, S. N. B. Jamain, et al.: A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **79**, 750-764 (2017)
- 2) T. Nakamura, S. Mizunuma, Y. Kimura, et al.: Energy efficiency of ionic transport through proton conducting ceramic electrolytes for energy conversion applications, *J. Mater. Chem. A* **6**, 15771-15780 (2018)
- 3) Y. Meng, J. Gao, Z. Zhao, et al.: Review: Recent progress in low-temperature proton-conducting ceramics, *J. Mater. Sci.* **54**, 9291-9312 (2019)
- 4) A. Reller and T. Williams: Perovskites. Chemical chameleons. *Chem. Brit.* **25**, 1227-1230 (1989)
- 5) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, and N. Maeda: Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, *Solid State Ionics* **3-4**, 359-363 (1981)
- 6) F. J. A. Loureiro, N. Nasani, G. S. Reddy, et al.: A review on sintering technology of proton conducting $BaCeO_3$ - $BaZrO_3$ perovskite oxide materials for Protonic Ceramic Fuel Cells, *J. Power Sources* **438**, 226991 (2019)
- 7) K. Nomura and S. Tanase: Electrical conduction behavior in $(La_{0.9}Sr_{0.1})M^{III}O_{3-\delta}$ ($M^{III} = Al, Ga, Sc, In$, and Lu) perovskites, *Solid State Ionics* **98**, 229-236 (1997)
- 8) H. Fujii, Y. Katayama, T. Shimura, and H. Iwahara: Protonic Conduction in Perovskite-type Oxide Ceramics Based on $LnScO_3$ ($Ln = La, Nd, Sm$ or Gd) at High Temperature, *J. Electroceram.* **2**, 119-125 (1998)
- 9) D. Lybye and N. Bonanos: Proton and oxide ion conductivity of doped $LaScO_3$, *Solid State Ionics* **125**, 339-344 (1999)
- 10) D. Lybye, F. W. Poulsen and M. Mogensen: Conductivity of A- and B-site doped $LaAlO_3$, $LaGaO_3$, $LaScO_3$ and $LaInO_3$, perovskites, *Solid State Ion-*

- ics **128**, 91-103 (2000)
- 11) K. Nomura, T. Takeuchi, S.-i. Kamo, et al. : Proton conduction in doped LaScO_3 perovskites, *Solid State Ionics* **175**, 553-555 (2004)
- 12) J. Liu and H. Yugami : Proton diffusion in LaSrScO_3 single crystals studied by in-situ infrared absorption spectroscopy, *Solid State Ionics* **178**, 1507-1511 (2007)
- 13) K. Nomura and H. Kageyama : Neutron diffraction study of LaScO_3 -based proton conductor, *Solid State Ionics* **262**, 841-844 (2014)
- 14) K. E. Johnston, M. R. Mitchell, F. Blanc, et al. : Structural Study of $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{ScO}_3$, Combining Neutron Diffraction, Solid-State NMR, and First-Principles DFT Calculations, *J. Phys. Chem. C* **117**, 2252-2265 (2013)
- 15) W. Münch, K. D. Kreuer, S. Adams, et al. : The relation between crystal structure and the formation and mobility of protonic charge carriers in perovskite-type oxides : A case study of Y-doped BaCeO_3 and SrCeO_3 , *Phase Trans.* **68**, 567-586 (1998)
- 16) Y. Okuyama, T. Kozai, S. Ikeda, et al. : Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO_3 ($M=\text{Al, Sc, In, Yb, Y}$) *Electrochim. Acta* **125**, 443-449 (2014)
- 17) J.-M. Badie, Étude de la structure des phases à haute température présentées par les systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ et $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, *High Temp. High. Press.* **2**, 309-316 (1970)
- 18) 桑原彰秀「SOFC材料における熱平衡点欠陥形成挙動の第一原理計算」燃料電池, **13** (2), 71-76, 2013.
- 19) A. M. Glazer : Simple Ways of Determining Perovskite Structures, *Acta Cryst.* **A31**, 756-762 (1975)
- 20) P.M. Woodward : Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations, *Acta Cryst.* **B53**, 32-43 (1997)
- 21) C. J. Howard and H. T. Stokes : Structures and phase transitions in perovskites-a group-theoretical approach, *Acta Cryst.* **A61**, 93-111 (2005)
- 22) M. W. Lufaso and P. M. Woodward : Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS, *Acta Cryst.* **B57**, 725-738 (2001)
- 23) J. Hafner : Ab-Initio Simulations of Materials Using VASP : Density-Functional Theory and Beyond, *J. Comput. Chem.* **31**, 2044-2078 (2010)
- 24) Y. Zhang, D. A. Kitchaev, J. Yang, et al. : Efficient first-principles prediction of solid stability : Towards chemical accuracy, *npj Comput. Mater.* **9**, 195107 (2018)
- 25) K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe : First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO_2 , *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4063-4066 (1997)
- 26) L. Chaput, A. Togo, I. Tanaka, and G. Hug : Phonon-phonon interactions in transition metals, *Phys. Rev.* **B84**, 094302 (2011)
- 27) A. Togo and I. Tanaka : First principles phonon calculations in materials science, *Scripta Mater.* **108**, 1-5 (2015)
- 28) C. J. Howard, K. S. Knight, B. K. Kennedy, and E. H. Kisi : The structural phase transitions in strontium zirconate revisited *J. Phys. : Condens. Matter* **12**, L677-L683 (2000)
- 29) J. Liu, F. Iguchi, N. Sata, and H. Yugami : Optical absorption of Sr-doped LaScO_3 single crystals, *Solid State Ionics* **178**, 521-526 (2007)